

Porosidade de Vidrados Polidos Obtidos por Aplicação Via Seca

**A. Escardino^a, M.J. Orts^a, A. Gozalbo^{a*}, S. Mestre^a, J.F.
Aparis^b, F.J. Ferrando^b, A.J. Ramos^b, L.F. Sánchez^b**

^aInstituto de Tecnología Cerámica

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Universitat Jaume I. Castellón. España

^bESMALGLASS, S.A.

*e-mail: agozalbo@itc.uji.es

Resumo: Neste trabalho se desenvolveu um método para determinar a porosidade de vidrados polidos quando esta é muito baixa (menos de 1% da superfície polida ocupada por poros). Em peças com esmalte aplicado por via seca na forma de granilhas estudou-se o efeito, que sobre a porosidade do vidrado polido, têm os componentes da peça: suporte, esmalte base e granilha e o ciclo térmico com que se obtêm as peças. O estudo foi efetuado com peças de formato industrial, queimadas em forno piloto de rolos.

Palavras-chave: revestimentos cerâmicos, vidrados polidos, defeito

1. Introdução

Durante o polimento de revestimentos vidrados os poros ocultos na camada de vidrado afloram na superfície prejudicando a qualidade do produto. A quantidade e o tamanho de poros vêm determinados por diferentes fatores¹, o empacotamento cru da camada de partículas de esmalte, possíveis devitrificações produzidas durante a queima, reação do vidrado com o suporte, retenção de gases, etc. Ainda que a combinação de todos esses fatores torna praticamente impossível eliminar toda a porosidade do vidrado, comprovou-se que se podem efetuar certas ações para minimizá-la.

Comprovou-se que a porosidade dos vidrados é muito baixa quando é obtida de matérias-primas de natureza vítrea e quando não se produzem devitrificações durante a queima. Com efeito, quando o esmalte se aplica via úmida, a porosidade final do vidrado pode alcançar valores próximos a 2% com um tamanho de poro da ordem de 10 µm, se se parte de fritas transparentes tipo “cristalina” que não devitrificam ao serem submetidas a tratamento térmico².

Se a frita se aplica via seca, em forma de “granilha”, com tamanho de partícula compreendido entre 200 e 500 µm, as partículas de frita se abrandam e deformam, durante a queima, reordenando-se e enchendo os vazios que existem entre elas. Em consequência, se obtêm vidrados

com uma porosidade inferior a 0,5%.

Nos vidrados obtidos por aplicação de granilhas, via seca, devido a sua baixa porosidade, não é conveniente determinar a referida propriedade sobre cortes transversais polidos, já que em muitas ocasiões não contêm poros, motivo pelo qual é necessária a medida em superfície.

Neste trabalho se expõem os resultados obtidos ao estudar a influência de algumas variáveis do processo sobre a porosidade externa de vidrados obtidos por via seca, de duas fritas diferentes em forma de granilha. Para isto foram utilizados suportes tipo grês porcelânico industriais que foram recobertos com uma camada de esmalte base, via úmida, uma serigrafia e uma via seca de frita em forma de “granilha”. As peças foram queimadas em forno piloto de rolos com quatro ciclos térmicos diferentes. Com cada frita foram ensaiados três tipos de suporte e dois esmaltes base de diferentes naturezas.

2. Experimental

Os suportes empregados foram designados como S1, S2 e S3, as suspensões de esmaltes e as duas fritas ensaiadas com os símbolos E1 e E2 e G1 e G2, respectivamente. Os suportes eram peças cruas, de formato 41 × 41 cm, cujas densidades aparentes em seco estão detalhadas na Tabela 1.

As suspensões de esmalte eram misturas de fritas e ma-

terial cristalino, moídas nas condições de aplicação industrial. A suspensão E1 continha uma frita tipo “mate de bário” e a suspensão E2, uma frita tipo “branco de zircônio”.

O tamanho médio das partículas de frita via seca em forma de granilha foi de 300 µm. As duas fritas ensaiadas davam lugar a vidrados transparentes, sendo que a fritas G1 era mais fundente que a G2. Aplicou-se uma camada de esmalte base sobre os suportes e uma decoração serigráfica, com a finalidade de poder avaliar a transparência dos vidrados resultantes. Sobre a decoração serigráfica aplicou-se a fritas via seca em forma de granilha. Sobre cada tipo de suporte foram aplicados os dois esmaltes base e sobre cada esmalte base as duas fritas, obtendo o conjunto de peças que estão detalhadas na Tabela 2.

As peças foram queimadas em um forno piloto de rolos utilizando quatro ciclos térmicos diferentes, análogos aos que se usam industrialmente, cuja temperatura máxima e duração se detalha na Tabela 3.

Nos vidrados resultantes estimou-se visualmente a presença de defeitos superficiais, determinou-se a porosidade aberta do vidrado polido e se observou sua microestrutura, com um microscópio eletrônico de varredura.

A porosidade da superfície vidrada, depois de polida, foi medida com um equipamento de análise de imagem conectado a um microscópio ótico, utilizando amostras de 2,5 × 2,5 cm cortadas do centro das peças. Para polir o vidrado utilizou-se uma polidora de laboratório. O polimento foi feito até eliminar 50% da espessura inicial do vidrado, que estava compreendido entre 700 e 900 µm, controlando o grau de avanço da operação com um microscópio estereoscópico. A área sobre a qual se efetuou a medida foi de 4 cm², selecionada no centro das amostras. Em todas as amostras, além da porosidade (expressa como porcentagem da superfície medida ocupada por poros), determinou-se o diâmetro médio de poros.

Para comprovar se os resultados obtidos eram representativos, em algumas das peças se determinou também a porosidade do vidrado em amostras cortadas de um lado das mesmas e se comparou com o resultado obtido com as amostras cortadas do centro da peça, comprovando-se que eram iguais.

Ao examinar visualmente os vidrados resultantes se observou que uma mesma combinação de esmalte base e granilha conduzia a diferentes resultados, dependendo do tipo de suporte utilizado, pelo que se decidiu caracterizar os três suportes, determinando a distribuição de tamanho de partícula e de poros dos suportes crus e realizando sua análise química, mineralógica e termogravimétrica. Em suportes queimados com um dos ciclos (o C1) determinou-se da mesma maneira a densidade aparente em queimados e se observou sua microestrutura com um microscópio eletrônico de varredura.

Para estudar a possível influência do esmalte base sobre a porosidade dos vidrados polidos, foram queimados,

em forno elétrico de laboratório, peças de suporte S3 com aplicação dos esmaltes base E1 e E2. O ciclo de queima utilizado foi o habitual para suportes de pavimento e as temperaturas máximas de queima ensaiadas de 1180, 1200 e 1220 °C. Foram preparados cortes polidos das peças queimadas e se observou a microestrutura do vidrado.

O efeito conjunto do esmalte base e o suporte foi estudado aplicando três suspensões de fritas, que se denominaram F1, F2 e F3, que ao serem queimadas conduzem a um vidrado “mate de bário”, a um vidrado “branco de zircônio” e um vidrado transparente, respectivamente. As três suspensões de esmalte foram aplicadas sobre o suporte industrial de grês porcelânico S2 e sobre peças preparadas por prensagem a 400 kg/cm² e umidade de 5,5%, partindo de um pó atomizado que se utiliza habitualmente para a fabricação de porcelana de mesa. As amostras resultantes foram queimadas em forno elétrico de laboratório utilizando um ciclo típico de grês porcelânico, às temperaturas máximas de 1200 e 1220 °C e se estimou visualmente a quantidade de defeitos (furos e depressões) contidas nas superfícies vidradas.

3. Resultados

3.1. Porosidade e diâmetro médio de poro dos vidrados polidos

A porosidade aberta (superficial) dos vidrados polidos e o diâmetro médio dos poros superficiais se apresentam nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Nestas tabelas, C1 se refere

Tabla 1. Densidades aparentes em seco dos suportes utilizados.

Suporte	Densidade aparente em seco (g/cm ³)
S1	1,916
S2	1,972
S3	1,951

Tabla 2. Componentes das peças obtidas.

Peça	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Suporte	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S3	S3
Esmalte base	E1	E1	E2	E2	E1	E1	E2	E2	E2	E2
Granilha	G1	G1	G1	G1	G2	G2	G2	G2	G1	G2

Tabla 3. Ciclos térmicos ensaiados.

Ciclo	Temperatura máxima (°C)	Tempo total do ciclo (min.)
C1	1175	75
C2	1200	50
C3	1200	75
C4	1155	75

ao ciclo térmico utilizado para queimar as peças (C1 a C4). Como se pode ver, a superfície polida dos vidrados estudados têm uma porosidade muito baixa, em comparação com a de vidrados polidos obtidos por via úmida, cujo valor mínimo está por volta de 2%, no caso dos vidrados tipo “cristalina”, que são os de menor porosidade depois de polido².

Determinou-se a porosidade e o tamanho de poro de todos os vidrados preparados com o ciclo C1, independentemente de que a superfície, antes de ser polida apresentasse ou não furos, com o fim de dispor de resultados para uma série completa de peças. Nas peças queimadas com os ciclos C2, C3 e C4, não foram medidos os vidrados que tinham furos.

Na Tabela 4 se observa que o ciclo térmico praticamente não influi sobre a porosidade de um mesmo vidrado, no intervalo ensaiado, pelo que para analisar a influência dos componentes das peças foi colocado o valor da média

aritmética dos quatro, obtidos com cada vidrado. Na Tabela 6, se detalham, esses valores médios, em ordem de porosidade crescente. Na referida tabela, foi marcado com um asterisco os vidrados que apresentavam furos por toda a superfície, o que significa que são os mais porosos.

Seguindo o mesmo critério, foram estimadas as médias dos valores do tamanho médio de poro para cada vidrado. Na Tabela 7 estão discriminados os referidos valores médios, em ordem crescente.

Na Tabela 6 se observa que o suporte exerceu acentuada influência sobre a porosidade dos vidrados. A porosidade mais baixa se obteve com o suporte S1, seguido pelo suporte S3, enquanto o suporte S2 deu origem a vidrados muito porosos, com numerosos furos. Nesta tabela não se nota uma influência clara do esmalte base e da granilha sobre a porosidade, a não ser no caso das peças com suporte S2, nas quais a combinação do referido suporte com

Tabla 4. Porosidade (e) dos vidrados polidos, obtidos com os quatro ciclos térmicos ensaiados.

Peça	Componentes	E (%)			
		C4 (1155 °C, 75 min)	C1 (1175 °C, 75 min)	C2 (1200 °C, 50 min)	C3 (1200 °C, 75 min)
Ci-1	S1-E1-G1	0,24	0,29	0,23	0,21
Ci-2	S2-E1-G1	0,27	0,35 +	(*)	(*)
Ci-3	S2-E2-G1	0,26		0,21	0,22
Ci-4	S2-E2-G1	(*)	0,51 +	(*)	(*)
Ci-5	S1-E1-G2	0,25	0,28	0,21	0,23
Ci-6	S2-E1-G2	0,27	0,28 +	(*)	(*)
Ci-7	S1-E2-G2	0,26	0,26	0,19	0,24
Ci-8	S2-E2-G2	(*)	3,29 +	(*)	(*)
Ci-9	S3-E2-G1	0,29	0,33	0,35	0,31
Ci-10	S3-E2-G2	0,39	0,43	0,33	0,30

(*) Não foi realizada a medida (superfície original com muitos furos).

+ Foi realizada a medida, mas a superfície original continha muitos furos.

Tabla 5. Diâmetro médio de poro (d_{50}) dos vidrados polidos, obtidos com os quatro ciclos térmicos ensaiados.

Peça	Componentes	d_{50} (µm)			
		C4 (1155°C, 75 min)	C1 (1175°C, 75 min)	C2 (1200°C, 50 min)	C3 (1200°C, 75 min)
Ci-1	C-E1-G1	19,7	48	39,9	36,2
Ci-2	S-E1-G1	30,6	50,4+	(*)	(*)
Ci-3	C-E2-G1	24,1	35,3	39,9	24,0
Ci-4	S-E2-G1	(*)	114,6+	(*)	(*)
Ci-5	C-E1-G2	62,5	72,63	72,5	60,5
Ci-6	S-E1-G2	68,7	80,8+	(*)	(*)
Ci-7	C-E2-G2	61,1	61,4	67,6	60,8
Ci-8	S-E2-G2	(*)	639,0+	(*)	(*)
Ci-9	P-E2-G1	31,1	28,9	40,7	28,3
Ci-10	P-E2-G2	57,6	76,5	75,2	67,8

(*) Não foi realizada a medida (superfície original com muitos furos).

+ Foi realizada a medida mas a superfície original continha muitos furos.

a base E2, produz os vidrados mais porosos.

Com respeito ao tamanho do poro (Tabela 7) se observa que ele também foi afetado pela natureza do suporte, sendo muito maior em vidrados obtidos sobre suporte S2. Novamente a combinação do suporte S2 com a base E2 conduz aos vidrados com poros maiores. Nos vidrados obtidos sobre os outros dois suportes, não se observa influência do esmalte de base. Se se comparam os valores da porosidade nos vidrados correspondentes às peças com um mesmo suporte, se nota que a granilha G2 sempre gera poros de tamanho maior que a G1.

Como foi indicado anteriormente, o ciclo de queima não parece influir de forma significativa na porosidade nem no tamanho do poro dos vidrados obtidos, salvo no caso das peças obtidas por combinação do suporte S2 com a base E1. Para os ciclos de maior temperatura (C1, C2, C3) o vidrado destes revestimentos apresentam numerosos furos, que não se formaram no ciclo de menor temperatura de queima (C4).

3.2. Influência do suporte sobre a porosidade e o tamanho de poro dos vidrados polidos

Os resultados obtidos evidenciam que o suporte afeta a porosidade dos vidrados obtidos por aplicação de granilhas via seca, diferentemente do que ocorre nos resultantes de aplicar a frita via úmida², nos quais, devido a sua maior porosidade, a variação da referida propriedade obtida através da mudança da natureza do suporte, se encontra dentro do intervalo de erro absoluto da medida.

Ao comparar visualmente a microestrutura dos três suportes queimados utilizando um mesmo ciclo térmico (Ciclo 1) observou-se que não apresentavam a mesma densificação (Fig. 1). Resultado que se confirmou ao comparar as densidades aparentes dos suportes queimados com o ciclo térmico C1 (Tabela 8), já que o suporte S1 apresenta a menor densidade aparente.

Para averiguar a causa destas diferenças se mediu a densidade aparente e a distribuição de tamanho de poros

Tablas 6. Valores médios da porosidade dos vidrados.

Peça	Porosidade média (%)	Base	Granilla	Suporte
Ci-7	0.24	E2	G2	S1
Ci-5	0.24	E1	G2	S1
Ci-3	0.24	E2	G1	S1
Ci-1	0.25	E1	G1	S1
Ci-9	0.32	E2	G1	S3
Ci-10	0.36	E2	G2	S3
Ci-6	0.28*	E1	G2	S2
Ci-2	0.31*	E1	G1	S2
Ci-4	0.51*	E2	G1	S2
Ci-8	3.29*	E2	G2	S2

* Peças que apresentam furos

dos três suportes crus, por porosimetria de mercúrio (Fig. 2). Como se pode verificar, o suporte S1 tem a menor densidade aparente em seco, mas o tamanho médio de poro é menor que o dos outros dois suportes (curva deslocada para a esquerda). Este menor tamanho de poro, que se deve a um maior conteúdo de partículas finas³, tal como se observa na Fig. 3, conduz a uma maior densificação quando queimado, apesar de ter uma menor densidade aparente em seco.

Na Tabela 6 se observa que os vidrados obtidos sobre o suporte S1, são os de menor porosidade. Uma possível razão para que o suporte S1 conduza a vidrados com menos porosidade seria a seguinte: o suporte cerâmico começa a densificar a temperatura mais baixa a medida que tem um diâmetro médio de poro menor. Portanto, pode ocorrer que a densificação se favoreça, no caso do diâmetro médio de poro menor, de temperaturas as quais a camada de esmalte é ainda permeável, pelo que o ar inicialmente oculto nos poros do suporte pode desprender-se através da referida camada. De acordo com isto, o suporte S2 chegaria ao mesmo grau de densificação que S1 a temperaturas mais altas, pelo que uma fração de ar que se elimine durante sua densificação pode ficar retida na camada de vidrado, que perdeu sua permeabilidade.

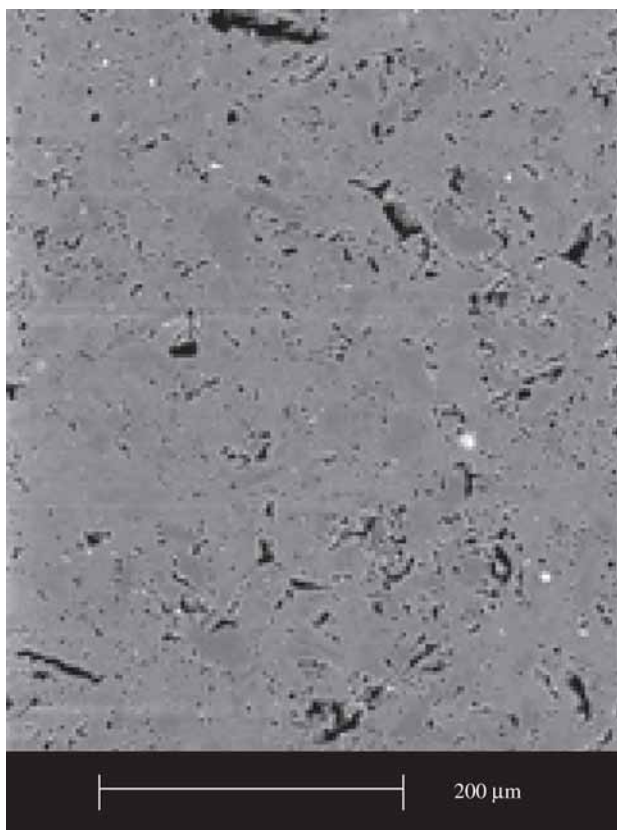
Na Fig. 4 se mostra o corte transversal da interface esmalte base-suporte de uma das peças preparadas com suporte S2 (S2 - E2 - G1) e queimada com o ciclo C3 (maior temperatura e tempo de permanência). Se observa como as bolhas do gás inicialmente presente nos vazios do pro-

Tabla 7. Valores médios do diâmetro médio de poro dos vidrados.

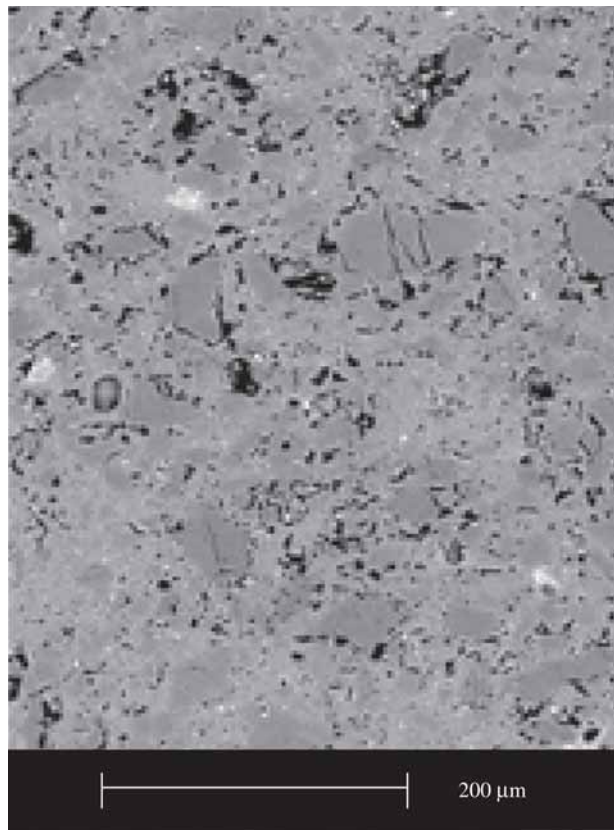
Peça	d_{50} (μm)	Base	Granilla	Suporte
Ci-3	31	E2	G1	S1
Ci-9	32	E2	G1	S3
Ci-1	36	E1	G1	S1
Ci-2	41	E1	G1	S2
Ci-7	63	E2	G2	S1
Ci-5	67	E1	G2	S1
Ci-10	69	E2	G2	S3
Ci-6	75	E1	G2	S2
Ci-4	115	E2	G1	S2
Ci-8	639	E2	G2	S2

Tabla 8. Densidade aparente dos suportes crus e queimados com o ciclo C1.

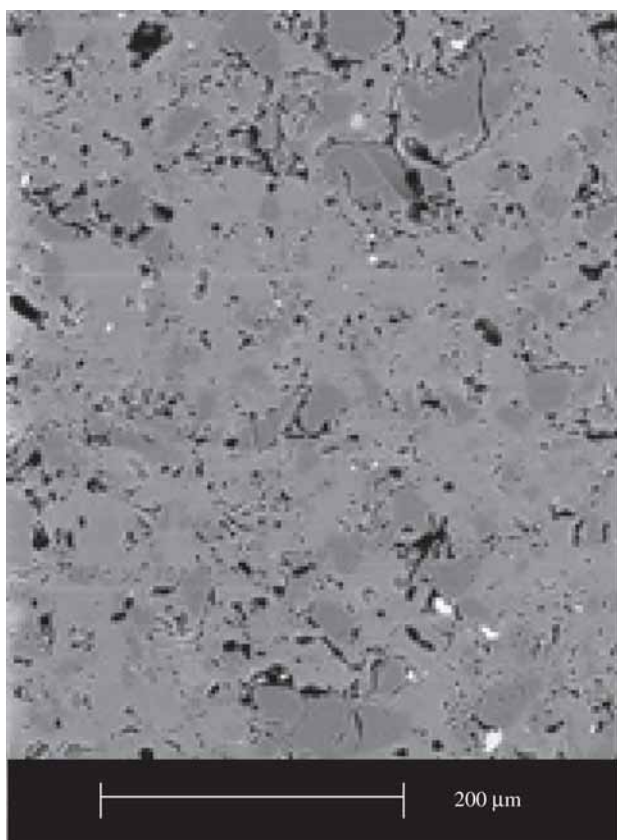
Suporte	Densidade aparente em seco (g/cm^3)	Densidade aparente em queimado (g/cm^3)
S1	1,916	2,364
S2	1,972	2,298
S3	1,951	2,306



(a)



(c)



(b)

Figura 1. Aspecto dos suportes por microscopia eletrônica de varredura.

duto cru, se deslocam da superfície do suporte até o interior do vidrado base. Este deslocamento será tanto mais fácil quanto menor for a viscosidade do esmalte base fundido.

Além das diferenças evidenciadas entre os três suportes ensaiados, no que diz respeito à distribuição granulométrica e de tamanho de poros em seco, existem outras no que se refere à composição química e mineralógica de seus componentes.

No que se refere à composição química, destaca-se o fato de que o conteúdo em Fe_2O_3 , do suporte S2 é de 0,98% frente a 0,57% para o S1 e 0,37% para o S3. O óxido férrico pode reduzir-se à magnetita a temperaturas elevadas (por dissociação) liberando oxigênio, razão pela qual a presença de Fe_2O_3 no suporte pode provocar uma maior porosidade no vidrado resultante.

Nos difratogramas obtidos para os três suportes crus se identificou quartzo, ilita/muscovita, feldspato potássico e sódico e caulinita. Nos suportes S1 e S2 se identificou também clorita e, no S2 uma pequena porcentagem de dolomita. A partir da composição química dos suportes e das fases cristalinas detectadas por difração de raios X foi calculada a composição mineralógica aproximada, que se detalha na Tabela 9. Finalmente, efetuou-se a análise

termogravimétrica dos três suportes. Nos termogramas se observa que o suporte S2 apresenta uma perda de massa no intervalo de temperaturas de 1000 a 1100 °C, que poderia estar relacionada com sua maior quantidade de hematita.

3.3. Influência da natureza do esmalte base sobre a porosidade e o tamanho de poro dos vidrados obtidos

As Figs. 5 e 6 correspondem a um corte transversal das peças queimadas no qual se mostra a microestrutura da camada de esmalte base, situada entre as correspondentes ao vidro (obtido a partir da granilha) e ao suporte. A camada obtida a partir do esmalte E1 contém uma grande proporção de cristais de silicoaluminato de bário resultante da desvitrificação das partículas de frita originais, assim

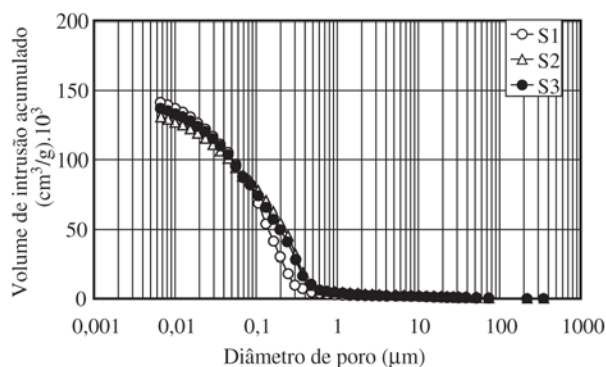


Figura 2. Distribuição de tamanho de poros dos suportes crus prensados.

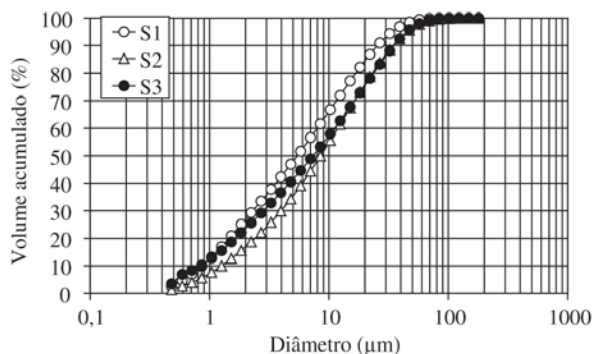


Figura 3. Distribuição de tamanho de partículas das três composições de suporte.

como numerosas partículas de zircônia que já estavam presentes na suspensão de esmalte. Este esmalte é bastante reativo e interage com a frita da serigrafia e com a granilha, junto à qual forma uma zona de uns 38 µm de espessura, isenta de silicoaluminato de bário. Na camada correspondente ao esmalte E2 não se nota essa zona de interação por baixo da serigrafia, o que parece indicar que este esmalte é menos reativo com a serigrafia que o anterior.

Para estudar o possível efeito do esmalte base sobre a porosidade aberta dos vidrados polidos, se aplicaram as suspensões de E1 e E2 (sem aplicar granilha em cima) sobre o suporte S3, selecionado pela empresa colaboradora e queimaram em forno de laboratório às temperaturas máximas de 1180, 1200 e 1220 °C. Na Fig. 7 se mostra o

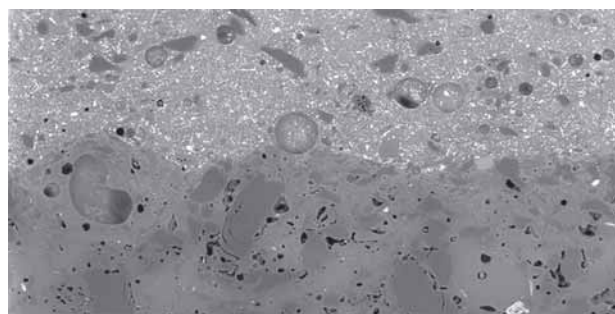


Figura 4. Interface suporte-esmalte base em uma das peças estudadas.

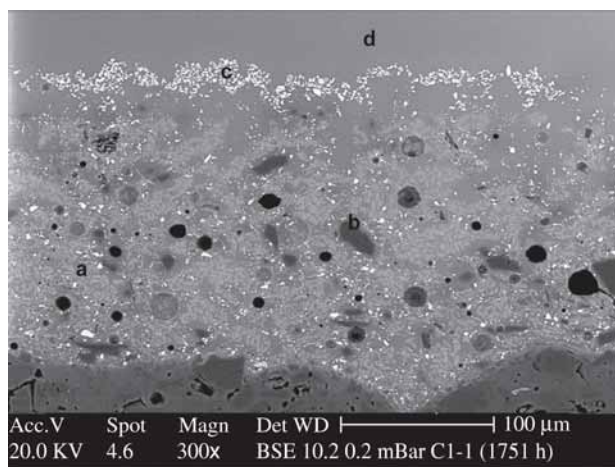


Figura 5. Esmalte base E1. a) silicoaluminatos de bário, b) material cristalino agregado à suspensão, c) pigmento da serigrafia, d) granilha G1.

Tabla 9. Composição mineralógica aproximada (% em massa) dos suportes crus.

	Albita	Feldspato K	Ilita	Dolomita	Clorita	Caulinita	Quartzo	Outros
S1	37	-	13	-	2	21	26	1
S2	19	12	9	2	1	24	32	1
S3	47	3	7	-	1	19	22	1

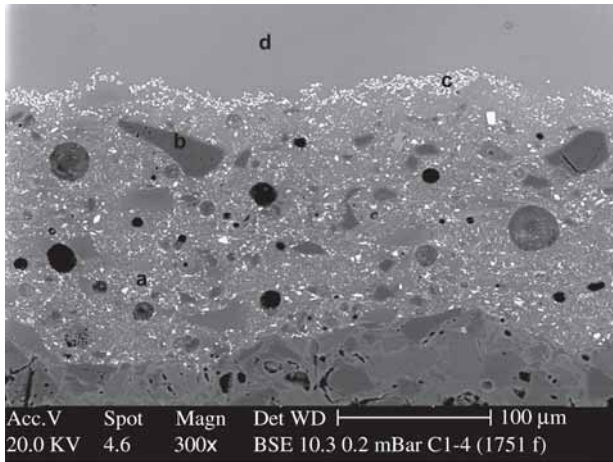


Figura 6. Esmalte base E2. a) zircônia desvitrificada; b) material infundido agregado à suspensão; c) pigmento da serigrafia; d) granilha G1.

corde transversal dos vidrados resultantes da queima das referidas camadas de esmalte, utilizando ciclos térmicos de 1200 e 1220 °C de temperatura máxima. Como se pode ver, o esmalte base E2 dá lugar a um vidrado mais poroso que o esmalte E1, aumentando apreciavelmente sua porosidade e o tamanho dos poros ao se aumentar a temperatura máxima de queima de 1200 a 1220 °C.

Este resultado se deve a que, a referidas temperaturas máximas que são as que se costumam utilizar para a queima industrial das peças estudadas, a viscosidade do esmalte base E2 é mais baixa que a do E1, pelo que provavelmente haverá bolhas de gás que atravessem a camada de esmalte E2, ficando retidas na camada superior de granilha fundida, cuja espessura é muito mais elevada.

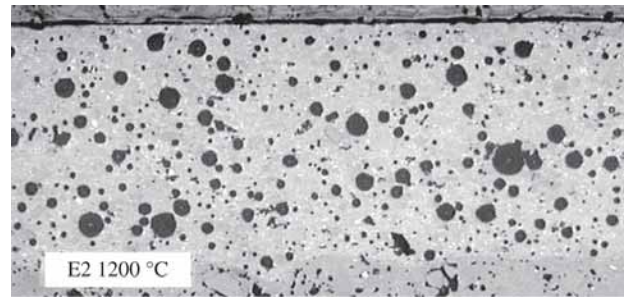
Na camada de vidrado correspondente ao esmalte base E1 desvitrificam cristais de silicoaluminato de bário, de tamanho relativamente grande, o qual aumenta muito a viscosidade efetiva do sistema^{4,5}, dificultando o crescimento dos poros⁶ e o deslocamento das bolhas para o interior da granilha.

Na Fig. 8 se pode ver o aspecto da interface esmalte base-suporte em um corte das peças queimadas utilizando o Ciclo C4, constituídas pelos suportes S1 e S2, aos quais se haviam aplicado os esmaltes base E1 e E2. Para efeitos comparativos, inclui-se da mesma maneira, na terceira fila de fotomicrografias as correspondentes à microestrutura dos suportes S1 e S2 em uma zona do interior dos mesmos.

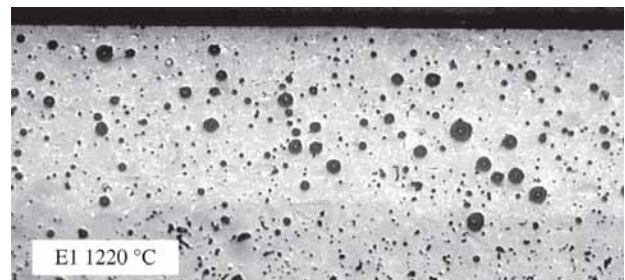
Como se pode observar, nas zonas onde o suporte S2 está em contato com os esmaltes base (micrografias b e d na Fig. 8) se forma mais fase vítrea do que se forma no seu interior (micrografia f), como consequência de uma maior reatividade com ambos esmaltes base; a zona de interação esmalte-suporte parece ser mais larga na interface da peça S2-E2. Por outro lado, a microestrutura do suporte S1, na



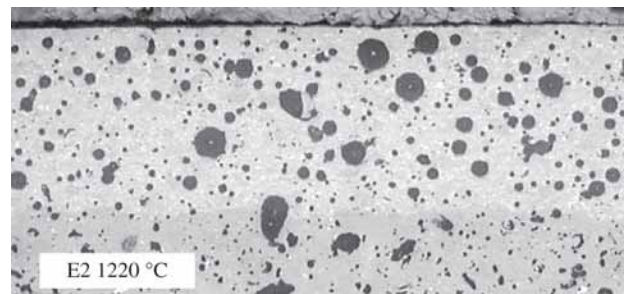
(a)



(b)



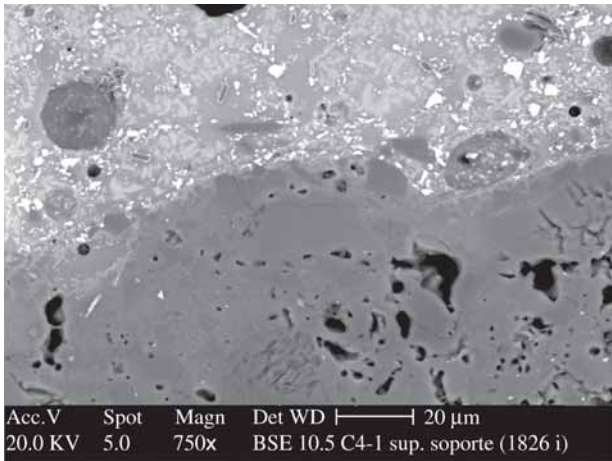
(c)



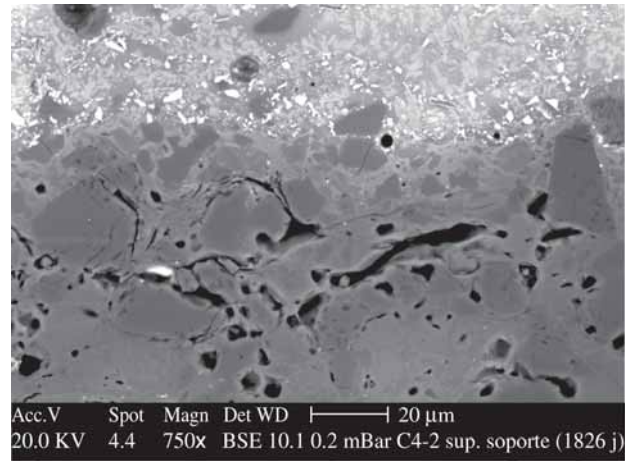
(d)

Figura 7. Aspecto dos vidrados obtidos ao aplicar os esmaltes base E1 e E2 sobre o suporte S2 e queimados a diferentes temperaturas.

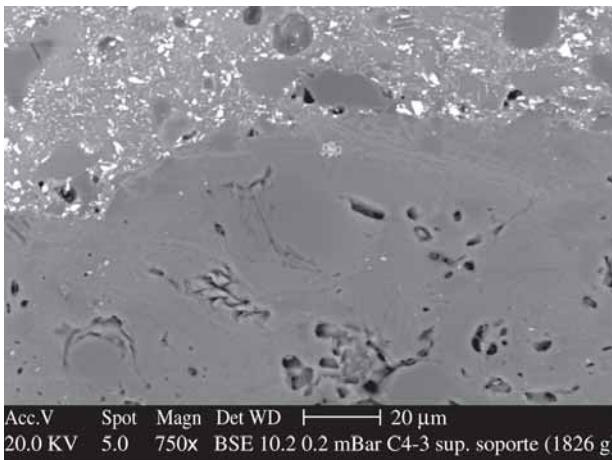
interface com os dois esmaltes base estudados (micrografias a, c) praticamente não difere da que tem no seu interior (e); este resultado sugere que a reatividade deste suporte com os dois esmalte base é menor que a do S2. A maior reatividade do suporte S2 pode estar relacionada com seu



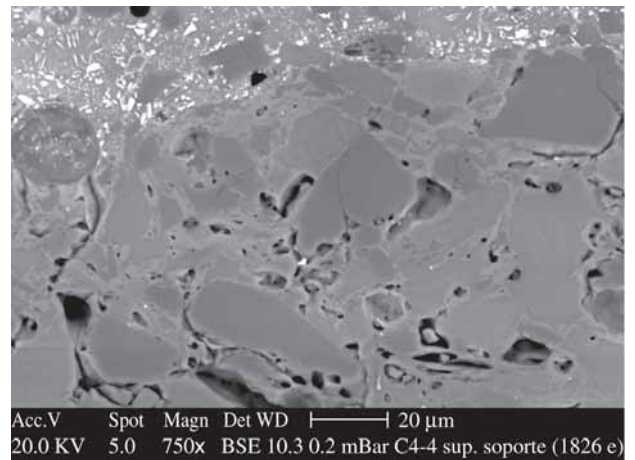
(a)



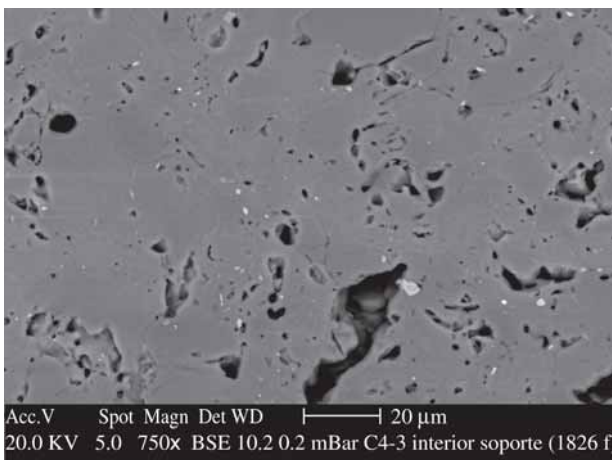
(b)



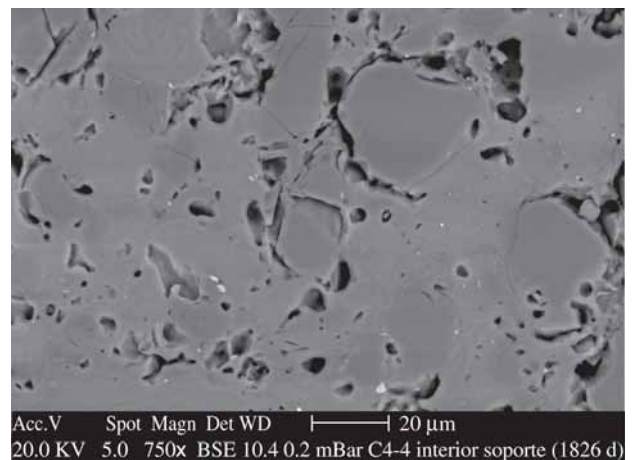
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 8. Microestrutura do suporte de distintas peças: a) S1-E1; b) S2-E1; c) S1-E2; d) S2-E2; e) interior do suporte S1; f) interior do suporte S2.

maior conteúdo de óxido férrico.

Quando os suportes cerâmicos que contêm Fe_2O_3 são queimados à temperatura suficientemente elevada, se dissocia parcialmente o referido óxido dando magnetita (Fe_3O_4) e desprendendo oxigênio. Se a viscosidade do esmalte fundido é baixa à esta temperatura, o gás liberado pelo suporte provoca a formação de numerosos furos. A magnitude deste fenômeno e a temperatura na qual se desenvolve depende do conteúdo em Fe_2O_3 do suporte cru e da fundência do suporte. Quando a reação se desenvolver nas proximidades do esmalte base, afetará marcadamente a viscosidade deste último.

A maior proporção de líquido que se forma na interface pode fazer com que, na referida zona, o fundido formado encha os poros situados na superfície do suporte, deslocando o ar para o interior do esmalte. Quanto maiores os poros iniciais do suporte (maior tamanho de partícula da pasta) e mais elevada sua reatividade, tanto mais é de se esperar que se produzam furos.

Para confirmar a influência da natureza do suporte e do esmalte base sobre a formação de furos, foram aplicadas três suspensões de esmalte (F1 a F3) sobre dois tipos de suporte cru diferentes: um de grês porcelânico (suporte S2) e outro conformado com uma pasta das que se empregam habitualmente para se obter peças de porcelana.

A Tabela 10 percorre os resultados da observação visual das superfícies vidradas obtidas ao aplicar os esmaltes F1, F2 e F3 sobre ambos suportes e ao queimar as peças a 1200 e 1220 °C de temperatura máxima.

Como se pode observar, o vidrado mate (F1), cuja viscosidade efetiva em fundido é muito alta devido à elevada proporção de fase cristalina que contém, não apresenta furos com nenhum dos suportes empregados. Por outro lado, a superfície dos vidrados brancos (F2) e cristalina (F3), de viscosidade em fundido muito mais baixa que F1, apresenta furos somente nas peças com suporte de grês porcelânico. Este fenômeno se desenvolve com maior intensidade quanto maior é a temperatura máxima de queima.

3.4. Efeito da frita aplicada na forma de granilha

Dos resultados obtidos com as granilhas estudadas (Tabelas 6 e 7) se deduz que a natureza da granilha não

parece ter influência sobre a porosidade do vidrado resultante, observando-se, por outro lado, um considerável efeito sobre o tamanho dos poros. Os vidrados com poros de maior tamanho foram obtidos com G2, devido provavelmente a sua maior tensão superficial⁷, o que provocaria o aumento de tamanho das bolhas ao se aumentar a temperatura.

3.5. Influência do ciclo térmico

Como foi indicado no ítem 3.1 (ver Tabela 4), nas condições de operação ensaiadas, parece que a temperatura máxima do ciclo de queima, para um mesmo esmalte base, suporte e granilha, não influe praticamente sobre a porosidade e o tamanho dos poros. Entretanto, convém concluir que dois dos revestimentos preparados com suporte S2 (S2-E1-G1 e S2-E1-G2), não apresentaram furos para o ciclo de queima de menor temperatura máxima. Ao aumentar a temperatura máxima de queima e/ou o tempo de permanência à referida temperatura máxima, todos os revestimentos preparados com suporte S2 apresentam furos.

Na Fig. 9 se observa que o esmalte base E2 interage mais intensamente com o suporte que o esmalte base E1, para o ciclo de queima C4, o que poderia causar que somente se formassem furos com as peças S2 - E2 com este ciclo de queima. À medida que a temperatura máxima aumenta, a base E2 reage ainda mais fortemente com o suporte, o que se traduz por um aumento do número de furos. Por outro lado, o esmalte base E1 não parece interagir praticamente com o suporte em nenhum dos ciclos térmicos ensaiados. Ao aumentar a temperatura máxima de queima se aumenta a sinterização do suporte, que desloca o gás existente inicialmente nos poros para o interior do esmalte base fundido e favorece a formação de furos.

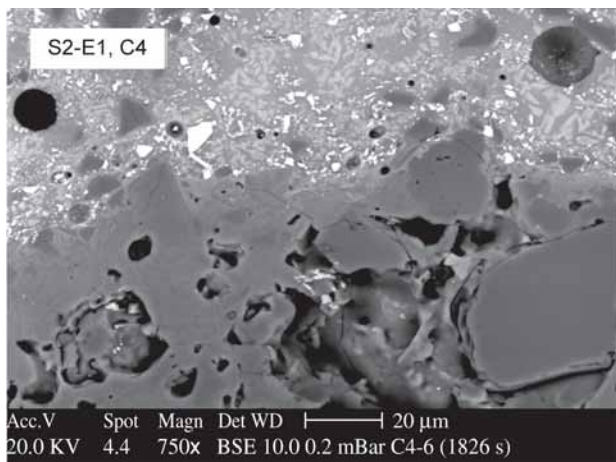
4. Conclusões

Do estudo realizado foram obtidas as seguintes conclusões:

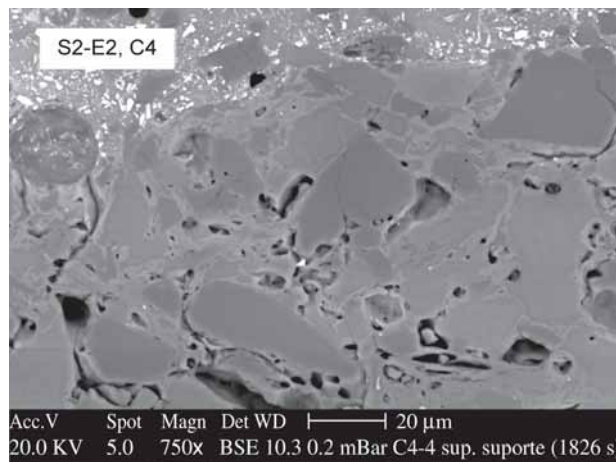
- Observou-se que parte da porosidade destes vidrados é consequência da desgaseificação do suporte. O gás desprendido do suporte pode proceder da decomposição do óxido férrico inicialmente presente no mesmo e/ou pode tratar-se de ar deslocado, como

Tabla 10. Superfície vidrada das peças.

Referência	Vidrado		Suporte	Temperatura (°C)	
	Natureza			1200	1220
F1	Mate		Grês porcelânico	não fura	não fura
			Porcelana	não fura	não fura
F2	Branco de Zircônio		Grês porcelânico	bastante furos	muitos furos
			Porcelana	não fura	não fura
F3	Transparente		Grês porcelânico	bastante furos	muitos furos
			Porcelana	não fura	não fura



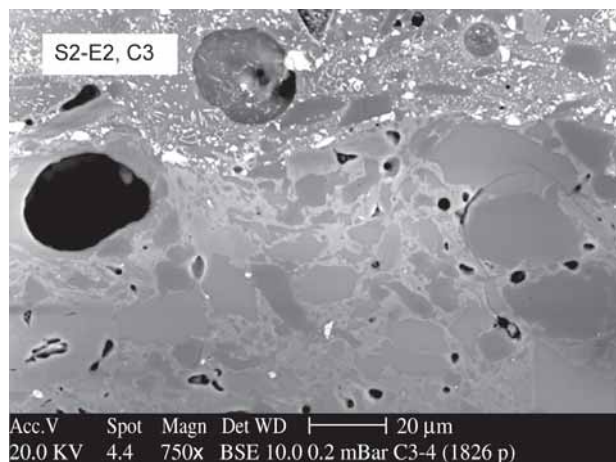
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 9. Efeito do ciclo térmico sobre a interface entre o suporte S2 e as bases E1 e E2.

consequência de sua sinterização, ao fechar-se os poros inicialmente presentes;

- O ciclo térmico, no intervalo de condições de operação estudado, não afeta a porosidade nem o tamanho médio de poro na série de vidrados estudada;
- Os vidrados com maior porosidade foram obtidos com o esmalte base cuja viscosidade é mais baixa às temperaturas máximas ensaiadas. O vidrado com maior porosidade foi obtido com a granilha que, por sua composição, tem seguramente maior tensão superficial, razão pela qual retém mais bolhas no seu interior;
- O tamanho dos poros é tanto maior quanto mais intensa é a degasificação do suporte, menor viscosidade em fundido tem o esmalte base e maior tensão superficial a granilha fundida à temperatura máxima de queima;

- Dos resultados obtidos se deduz que ao se utilizar um suporte adequado (tipo S1, por exemplo) pode-se obter peças com vidrados de porosidade muito baixa empregando um esmalte base com elevada viscosidade em fundido (como o E2) e uma granilha de natureza análoga à G1.

Referências

1. Alvarez-Estrada, D. Formación y eliminación de burbujas en vidriados cerámicos, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, v. 1, n. 8, p. 511-525, 1962.
2. Escardino, A.; Amorós, J.L.; Orts, M.J.; Gozalbo, A.; Mestre, S.; Aparisi, J.F.; Ferrando, F.; Sánchez, L. Surface porosity of polished glazes. *C+CA*, v. 3-4, p. 97-110, 2003.
3. Orts, M.J.; Amorós, J.L.; García-Tem, J.; Sánchez, E.; Gozalbo, A. Propriedades superficiales del gres

- porcelánico: relación con la microestructura, *Técnica Verámica*, v. 297, p. 1240-1248, 2001.
4. Escardino, A. Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocrystalina. En: *IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*, Castellón, Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, v. 1, p. 91-112, 1996.
 5. Prado, M.O.; Zanutto, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization, *C. R. Chimie*, v. 5, p. 773-786, 2002.
 6. Reijnen, P.; Firatli, A.C.; Goerg, H.; Arslan, R. The mechanisms of pore growth during vitrification. *Cfi/Ber. DKG*, v. 61, n. 8, p. 441-445, 1984.
 7. Lyon, K.C. Calculation of surface tensions of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 27, n. 6, p. 186-189, 1994.